

導電性高分子を用いた固体電解コンデンサーの実用化に関する研究

著者	山本 秀雄
号	1958
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/10097/10765

氏 名	やまもと ひで お
授 与 学 位	山 本 秀 雄
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成13年2月14日
最 終 学 歴	学位規則第4条第2項
	昭和52年3月
	東北大学工学部応用化学科 卒業
学 位 論 文 題 目	導電性高分子を用いた固体電解コンデンサーの実用化に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮下 徳治 東北大学教授 内田 勇
	東北大学教授 戒能 俊邦

論文内容要旨

第1章 序論

本章では、本研究の背景と目的を述べる。近年、各種の電子機器はデジタル技術を中心に高性能化及び小型薄型化が図られ、内蔵される電子部品であるコンデンサーに対しても小型薄型の表面実装部品化、長寿命、優れた温度特性等の高性能化及び高周波数域における低インピーダンス化が要求され、更にコンピュータに使用されるMPU周辺回路では電圧変動を抑制する目的で小型大容量で等価直列抵抗の小さいことが要求されている。

既往のアルミニウム電解コンデンサーの陰極側材料には主に電解液が、タンタル電解コンデンサーでは二酸化マンガンが用いられているが、いずれの材料も電気伝導度が低いのでインピーダンス及び等価直列抵抗が大きい。また、有機半導体であるTCNQ錯塩を用いたコンデンサーは低インピーダンス特性を示すもののハンダ熱に弱く表面実装部品化が困難であった。

本章ではコンデンサーの基礎技術及び既往の陰極側材料について概説し、またこれらの問題点を整理し、高導電性で耐熱性に優れた導電性高分子を陰極側材料に用いた固体電解コンデンサーを開発することにより既往のコンデンサーの問題点を克服するという本研究の目的を明らかにした。

第2章 電解重合ポリピロールの固体電解コンデンサーへの応用

第2章では、固体電解コンデンサーの陰極側材料に適した導電性高分子としてポリピロールの材料特性を検討し、またタンタル焼結体素子において誘電体表面に電解重合ポリピロールを形成する手法について検討した。更に得られたタンタル固体電解コンデンサーの電気特性を評価した。

ポリピロール(図1)は他の導電性高分子に比べ環境安定性に優れ且つ高導電性であることが知られている。しかし、コンデンサー部品には耐熱性、耐湿性などの過酷な条件での信頼性が要求され、従来知られているポリピロールの特性ではそのままこの材料を応用することはできない。本章では芳香族スルホン酸をドーパントに用い電解重合法で形成したポリピロールが陰極側材料として好ましいことを示した。

また、タンタル焼結体素子の誘電体表面に初めに化学重合でポリピロールの薄膜層を形成し、これを予備導電層に用いてポリピロールを電解重合するという手法で空隙内部に不溶不融で加工性に乏しい電解重合ポリピロールを充填できることを明らかにした。この手法で作製した固体電解コンデンサーは、(1)低インピーダンスである(図2) (2)耐熱性に

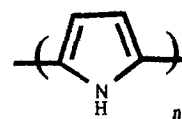


図1 ポリピロールの構造式

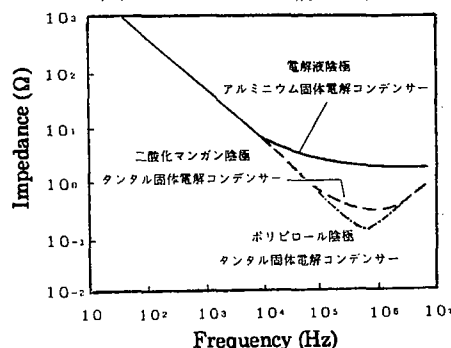


図2 インピーダンス-周波数特性

優れ表面実装部品化が可能 (3)高温信頼性、高湿度信頼性に優れる (4)コンデンサー特性の温度依存性が小さいという優れた特性を示した。

第3章 ポリアニリンを予備導電層に用いて形成した電解重合ポリピロールの大静電容量固体電解コンデンサーへの応用

第3章では、小型大静電容量であるポリピロール固体電解コンデンサーを開発することを目的として、酸化物誘電体の比誘電率が大きいアルミニウム-ジルコニウム合金箔を用い、電解重合の予備導電層にポリアニリン(図3)を適用することを検討した。

はじめにポリアニリンのドーピング挙動について検討した。ポリアニリンは脱ドーブ状態で*N*-メチル-2-ピロリドン溶媒に可溶であるが、酸が共存するとドーピング反応が生じ溶媒不溶性の導電性ポリアニリンを生成することが知られている。しかしドーパントとして水溶液中でのpKaが2.5ないし3である特定のカルボン酸を用いるとドーブ反応せずに共存し可溶性ポリアニリンとなることを見出した。

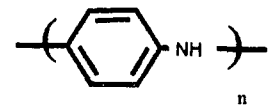


図3 ポリアニリンの構造式

次に、エッチングしたアルミニウム-ジルコニウム合金箔は通常のエッチドアルミニウム箔に比較して単位面積当たり約2倍の静電容量を持つが、エッチング細孔深さが深い前章で述べたような化学重合ポリピロールを予備導電層とする方法では細孔の深部まで電解重合ポリピロールを充填することができなかった。しかしクエン酸をドーパントとする可溶性ポリアニリンを用いて予備導電層を形成し、これを介してポリピロールを電解重合するという手法によりポリピロールを最深部まで充填できることを見出した。

得られたコンデンサーは単位面積当たりの静電容量が大きく小型大静電容量の固体電解コンデンサーを作製できた。また、本形成方法を通常のエッチドアルミニウムに適用することにより簡便な方法で電解ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサーを作製できることを明らかにした。

第4章 ポリピロール固体電解コンデンサーの自己修復性の解明

第4章では、ポリピロールを陰極側材料に用いた固体電解コンデンサーにおける自己修復性について検討し修復メカニズムを明らかにした。

電解液陰極の電解コンデンサーでは誘電体皮膜の欠陥部を自己修復する能力に優れているため、漏れ電流を低減でき信頼性向上に寄与している。ポリピロールを陰極側材料に用いた固体電解コンデンサーにおいても漏れ電流を低減し、また絶縁破壊故障を防ぎ信頼性を向上するために自己修復能力は重要である。

ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサーにおいても自己修復性を持つことを見出し、このメカニズムを解明するためポリピロールディスクと金属線を点接触させてその界面における電流-電圧特性を測定した。アルミニウム/ポリピロールの界面においてはアノード分極及びカソード分極のいずれにおいても不動態皮膜形成時と類似したV-Iカーブが観察され、界面に絶縁性皮膜が形成していることが示された。この挙動はタンタル及び不活性な白金においても観察され、また接触面のポリピロールは酸化されていることが観察された。ポリピロールを用いた固体電解コンデンサーにおける自己修復性は、図4に示す様に誘電体酸化皮膜の欠陥部に接触しているポリピロールがジュール熱と酸素、水の影響で絶縁化する反応が主反応であり、同時に金属の酸化反応等の絶縁皮膜形成反応も一部生じていると考察された。

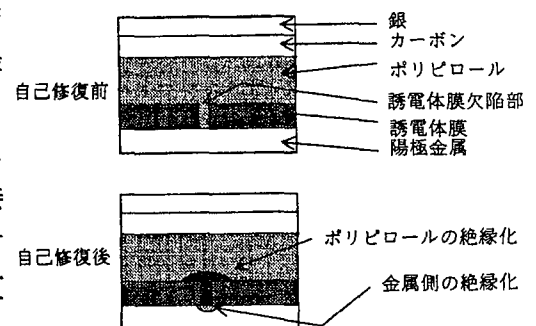


図4 自己修復のモデル図

コンデンサー製造工程において、高温-高湿度下で電圧を印加す

るエージングを行うことにより漏れ電流を低減でき信頼性を向上できることが示された。

第5章 電解重合ポリピロールの高電圧無極性コンデンサーへの応用

第5章では、電解重合ポリピロールを用いたコンデンサーにおいて無極性で高耐電圧のコンデンサーを開発することを目的に、高分子フィルムを誘電体に用い対極に電解重合ポリピロールを形成したコンデンサーについて検討した。

電解重合ポリピロールを用いたアルミニウム固体電解コンデンサーは、電解液を用いた電解コンデンサーと異なって陰極材料中にプロトン成分を含有しないので負電圧下でも漏れ電流変化が小さく無極性的な V-I 挙動を示した。しかし完全な無極性とはならず、また 100V 以上の高電圧コンデンサーを実現することは困難であった。酸化皮膜を形成していないアルミニウム箔の表面にポリイミド薄膜を形成して誘電体とし電解重合ポリピロールを対極に形成した構造のコンデンサーを作成しその電気特性を調べたところ、このコンデンサは無極性で且つ 100V 以上の高電圧まで耐え得る可能性を示した。誘電体にポリイミドを用いた事で負電圧下でもプロトン電流が流れないためと考えられる。また、絶縁性高分子表面とポリピロール界面の密着性、耐熱性を評価検討した結果良好であり、高分子フィルム誘電体とポリピロール対極との密着性も良好であると推定された。

第6章 結論

第6章では、各章の結果を総括し本論文の結論を述べた。本研究の結果開発された導電性高分子を用いた固体電解コンデンサーは等価直列抵抗及びインピーダンスが低く高周波数特性に優れていた。また、耐熱性に優れているので表面実装可能な部品とすることができた(図5は実用化した「PC-コン」の外観写真を示す)。且つ高温信頼性などの信頼性に優れ、電気特性の温度依存性が小さい優れた温度特性を示すコンデンサーを実用化することができた。

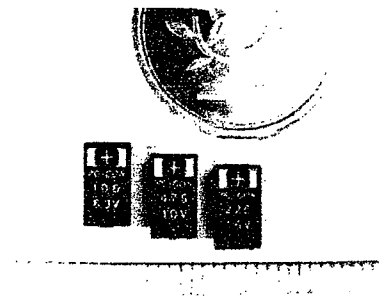


図5 「PC-コン」の外観写真

審査結果の要旨

近年、各種の電子機器はデジタル技術を中心に高性能化及び小型薄型化が図られ、内蔵されるコンデンサーに対しても小型薄型の表面実装部品化、高性能化、及び高周波数域における低インピーダンス特性が要求されているが、既往の電解コンデンサーでは達成できない。

本論文では、コンデンサーの陰極側材料に高導電性で耐熱性に優れた導電性高分子を用いることでインピーダンス特性及び耐熱性、温度特性に優れた固体電解コンデンサーを実用化できることを明らかにしたもので、全編6章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、タンタル焼結体素子の酸化タンタル誘電体表面に初めに化学重合でポリピロールの薄膜層を形成し、これを予備導電層に用いてポリピロールを電解重合するという手法で電解重合ポリピロールを形成でき、固体電解コンデンサーを作製できることを明らかにしている。

第3章では、比誘電率が大きいアルミニウム-ジルコニウム(Al-Zr)合金酸化物を誘電体に用い、クエン酸をドーパントとする可溶性ポリアニリンを用いて予備導電層を形成し、これを介してポリピロールを電解重合するという手法によりポリピロールを陰極側に形成できることを示している。この手法により小型大静電容量の Al-Zr 固体電解コンデンサー及びアルミニウム固体電解コンデンサーを簡便な方法で作製できることを明らかにしており実用化の点から重要な成果である。

第4章では、ポリピロールを陰極側材料に用いた固体電解コンデンサーにおける自己修復性について検討し、誘電体皮膜の欠陥部に接触しているポリピロールがジュール熱と酸素、水の影響で絶縁化し、同時に金属側にも絶縁皮膜が形成することによって自己修復性が生じていることを考察している。また本結果に基づきコンデンサー製造工程において高温-高湿度下で電圧を印加するエージングを行うことにより漏れ電流を低減でき信頼性を向上できることを示しており、重要な成果である。

第5章では、ポリピロールを陰極側材料に用いたアルミニウム固体電解コンデンサーのV-I挙動を検討し、電解液を用いた電解コンデンサーと異なって負電圧下でも漏れ電流変化が小さく無極性的であることを明らかにしている。また、高分子フィルムを誘電体に用いポリピロールを対極に形成した構造のコンデンサーを作製して評価した結果、無極性で高耐電圧のコンデンサーを作製できる可能性を示している。

第6章は、結論である。

以上、要するに本論文は、導電性高分子を陰極側材料に用いることにより、耐熱性、高温高湿度信頼性に優れ且つ低インピーダンスで高周波数特性に優れた固体電解コンデンサーを実用化できることを示したもので、高分子化学及び材料化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。